

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 6 月 24 日 (24.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/052936 A1

(51) 国際特許分類: C08C 1/04, B60C 1/00, C08L 7/02

東町 三丁目 1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015674

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 8 日 (08.12.2003)

(74) 代理人: 藤本 英介, 外(FUJIMOTO, Eisuke et al.); 〒100-0014 東京都千代田区永田町二丁目14番2号山王グランドビルディング3階317区 藤本特許法律事務所内 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): CN, ID, US.

(30) 優先権データ:
特願2002-355798 2002 年 12 月 6 日 (06.12.2002) JP
特願2002-355797 2002 年 12 月 6 日 (06.12.2002) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ブリヂストン株式会社 (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋一丁目10-1 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 肇 (KONDOU, Hajime) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NATURAL RUBBER LATEX, NATURAL RUBBER, RUBBER COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND TIRE

(54) 発明の名称: 天然ゴムラテックス、天然ゴム、それを用いたゴム組成物及びタイヤ

(57) Abstract: A natural rubber latex obtained by treating a natural rubber latex with an α - or β -glucanase, e.g., an amylase or a cellulase, to decompose the glucans, which are polysaccharides, contained in the latex. Thus, the non-rubber ingredients in the natural rubber latex have been suitably treated enzymatically. Also provided are: a natural rubber which retains properties such as the effect of promoting the formation of extended crystals, antiaging effect, and vulcanization-accelerating effect, and is improved especially in wearing resistance and low-loss property; a process for producing the natural rubber; and a rubber composition containing the natural rubber and a tire obtained with the natural rubber.

(57) 要約: 本発明は、天然ゴムラテックスをアミラーゼ、セルラーゼ等の α -或いは β -グルカン分解酵素で処理することにより、ラテックス中に含まれる多糖類であるグルカン類を分解して、非ゴム成分に対して好適な酵素処理がなされた天然ゴムラテックスを提供すると共に、伸長結晶性の発現、促進効果、老防効果、加硫促進効果等の物性が維持され、特に、耐摩耗性及び低ロス性を改善した天然ゴム及びその製造方法、更にはそのような天然ゴムを用いたゴム組成物及びタイヤを提供する。

WO 2004/052936 A1

明 細 書

天然ゴムラテックス、天然ゴム、それを用いたゴム組成物及びタイヤ

5 技術分野

この発明は、天然ゴムラテックス、天然ゴム、そのゴム組成物、及びそれを用いたタイヤ、更にはこのような天然ゴムの製造方法に関するものである。

背景技術

10 一般に、天然ゴムはタイヤ、ゴムベルト、ゴムロール、ブラダー、防舷材等の工業用品、さらにテニスボール、バスケットボール、サッカーボール、バレーボール等のスポーツ用品類等の多くの分野で頻用されている。またタイヤにおいてはトレッド、サイドウォール、プライコーティングゴム、ビードフィラー等のゴムタイヤを構成するあらゆるコンポーネンツの材料として使用されている。

15 近年、天然ゴムに含まれる蛋白質を除去する目的で天然ゴムラテックスの酵素処理技術が提案がされている。天然ゴムラテックスの酵素処理技術としては、従来からプロテアーゼ等の脱蛋白質酵素処理技術が使用されている（特開平6-56902号公報及び特開平6-56906号公報を参照）。

20 天然ゴムラテックスからの脱蛋白質化はアレルギー症状を引き起こす原因となる物質の除去を目的とする他に、天然ゴムを改善させることである。

天然ゴムは合成ゴムより機械的特性がすぐれており、所謂 $\tan \delta$ （動的損失）が小さい。このため、天然ゴムは低発熱性等に優れているが、ウエット時のグリップ性の改良が望まれている。さらに生の天然ゴム（原料として使用するゴム）は、製造する際の加工性や生産性が悪い。このような問題を解消するために、
25 天然ゴムの総窒素含有率が0.1質量%以下となるような脱蛋白質技術が提案されている（特開平6-329838号公報を参照）。従来の脱蛋白質処理は、天

然ゴムラテックスを界面活性剤によって繰り返し洗浄することであり、その洗浄には遠心分離などを伴う。

また、脱蛋白質処理に使用される界面活性剤としては、例えば陰イオン性界面活性剤及び／又は非イオン性界面活性剤が使用可能である。陰イオン界面活性剤には、例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系などの界面活性剤がある。

ところで、天然ゴムには約6質量%程度の蛋白質成分のような非ゴム成分が含まれている。非ゴム成分には蛋白質の他に、脂質、糖質、繊維質、無機化合物等が含まれる。これらの非ゴム成分の中には、伸長結晶性の発現、促進効果、老防効果、加硫促進効果があるものも含まれ、天然ゴムの優れた特性を引き出す役割を果たしている。一方、低ロス性や耐摩耗性等に悪い影響を与える非ゴム成分も存在する。

このため、天然ゴムラテックスを従来のような脱蛋白質処理をした場合には種々の問題が生じている。

例えば、従来の脱蛋白質技術を用いて完全に蛋白質を取り除いたものは蛋白質を含めた非ゴム成分の大半が抜け出して上述の好ましい効果を損なう。一方、非ゴム成分をそのまま残したのでは、上述の好ましい特性が維持されても、低ロス性や耐摩耗性といったゴム物性に対して悪影響が残るという不具合がある。このため、天然ゴム中の非ゴム成分は、そのゴム組成物、或いはそれを用いたゴム製品に使用したときに好ましい特性を中心に発揮することが望まれている。

発明の開示

本発明は、ゴムの特性上、非ゴム成分に対して好適な酵素処理がなされた天然ゴムラテックスを提供すると共に、伸長結晶性の発現、促進効果、老防効果、加硫促進効果等の物性が維持されると共に、低ロス性又は／及び耐摩耗性が改善した天然ゴム及びその製造方法、更にはそのような天然ゴムを用いたゴム組成物及

びタイヤを提供することを目的とするものである。

本発明者等は、天然ゴムラテックスをアミラーゼ、セルラーゼ等の α -及び
／又は β -グルカン分解酵素で処理することにより、ラテックス中に含まれる多
糖類であるグルカン類を分解した。これにより、凝固、クレーパー、シュレッダ
5 ーなどといった天然ゴムの製造過程においてグルカン類等の非ゴム成分は流出或
いは除去されやすくなる。そして、このような天然ゴム、及びその組成物におい
て低ロス性、耐摩耗性が改善することを見出し、本発明に至ったものである。

更に、天然ゴムラテックスのこのようなグルカン類の酵素処理と共に、界面活
性剤処理を併用することもできることを見出し、本発明に至ったものである。

10 即ち、本発明に係る天然ゴムラテックス、天然ゴム、それを用いたゴム組成物
及びタイヤは、以下の(1)～(14)構成或いは手段からなることを特徴とし
、上記課題を解決するものである。

(1)．ラテックス中のグルカン類を分解してなる天然ゴムラテックス。

15 (2)．上記グルカン類の分解に α -グルカン分解酵素及び／又は β -グルカン
分解酵素による酵素処理がなされる上記(1)記載の天然ゴムラテックス。

(3)．上記 α -グルカン分解酵素が α -アミラーゼである上記(2)記載の天
然ゴムラテックス。

20 (4)．上記 α -グルカン分解酵素の添加量がラテックス固形成分の100質量
部に対して0.005～0.5質量部の範囲である上記(2)又は(3)記載の
天然ゴムラテックス。

(5)．上記 β -グルカン分解酵素がセルラーゼである上記(2)記載の天然ゴ
ムラテックス。

25 (6)．上記 β -グルカン分解酵素の添加量がラテックス固形成分の100質量
部に対して0.005～0.5質量部の範囲である上記(2)又は(5)記載の
天然ゴムラテックス。

(7)．上記酵素処理に加えて、界面活性剤で処理がされてなる上記(2)～(

6) の何れかに記載の天然ゴムラテックス。

(8) . 上記酵素処理が温度 70℃以下でなされている上記 (2) ~ (7) の何れかに記載の天然ゴムラテックス。

(9) . 上記 (1) ~ (8) の何れかに記載の天然ゴムラテックスから得られる天然ゴム。

(10) . 上記 (9) に記載の天然ゴムを用いたゴム組成物。

(11) . 上記 (10) 記載のゴム組成物を用いることを特徴とするタイヤ。

(12) . 天然ゴムラテックスを α -グルカン分解酵素及び/又は β -グルカン分解酵素による酵素処理をして製造する天然ゴムの製造方法。

(13) . 上記酵素処理を温度 70℃以下とする上記 (12) に記載の天然ゴムの製造方法。

(14) . 上記酵素処理に加えて、界面活性剤で処理をする上記 (12) 又は (13) に記載の天然ゴムの製造方法。

以上、本発明にあっては、天然ラテックスの非ゴム成分中の所定の糖質、所定のセルロース等の繊維等からなるグルカン類を分解することで、非ゴム成分中で、悪影響を与える成分が取り除かれ、天然ゴム及びそれを用いたゴム組成物の低ロス性、耐摩耗性を改善し、伸長結晶性の発現・促進効果、老防効果、加硫促進効果等を十分に維持できる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る天然ゴムラテックス、天然ゴム、ゴム組成物、それを用いたタイヤ、及び天然ゴムの製造方法について詳述する。尚、本発明は以下の実施の形態に限られるものではない。

本発明に係る天然ゴムラテックスはそのラテックス中のグルカン類を分解してなる。原料となる天然ゴムラテックスは、天然のゴムの木から得られたフィールドラテックスを意味し、ラテックスは市販のアンモニア処理ラテックスでも新鮮

なフィールドラテックスのいずれをも使用することができる。

通常、このような天然ゴムには非ゴム成分が存在しており、中でも低ロス性及耐摩耗性といったゴム物性に対して悪影響を与える糖質成分や植物繊維等のグルカン類が非ゴム成分として存在している。これらのグルカン類がラテックスに存在したままでは、その天然ゴムのゴム組成物及びそのゴム製品の低ロス性及び耐摩耗性といった物性に悪影響を与える。また、従来の蛋白質除去技術のように非ゴム成分を完全に取り除けば伸長結晶性の発現・促進効果が損なわれ、老防効果、加硫促進効果も損なわれるおそれがある。このため、天然ゴムのラテックスは、非ゴム成分中のグルカン類を中心に分解処理されてなることが望ましい。このような分解処理がなされていれば、その後の天然ゴムの製造過程でこれらのグルカン類（糖質、繊維質の分解物）を取り除くことができる。

そして、このような本発明に係るグルカン類が分解された天然ゴムラテックスとしては α -及び/又は β -グルカン分解酵素で酵素処理したラテックスを挙げることができる。グルカン類がラテックス中で選択的に分解される。

上記 α -及び β -グルカン分解酵素としては、特に限定されず、細菌由来のもの、糸状菌由来のもの、酵母由来のものいずれでも構わない。また、 α -及び β -グルカン分解酵素は、100 (U/g) 以上、好ましくは1000 (U/g) 以上、より好ましくは10000 (U/g) 以上、最も好ましくは40000 (U/g) 以上であることが良い。

上記 α -グルカン分解酵素としては、 α -アミラーゼ、グルコアミラーゼ、プルラナーゼ、デキストラナーゼなどを挙げることができ、特に、 α -アミラーゼが好ましい。例えば、アミラーゼとしては市販品のピオザイムA（天野エンザイム株式会社製の商品）等を挙げることができる。

また、上記 β -グルカン分解酵素としては、セルラーゼ、グルカナーゼなどを挙げることができ、特に、セルラーゼが好ましい。例えば、セルラーゼとしては、市販品のセルラーゼA「アマノ」（天野エンザイム株式会社製の商品）等を挙

げることができる。

このような酵素処理に際しての上記 α -及び/又は β -グルカン分解酵素（上記活性単位の範囲内）の添加量は、天然ゴムラテックス中の固形成分 100 質量部に対して 0.005～0.5 質量部、特に 0.01～0.2 質量部の範囲であることが好ましい。

上記範囲の添加量であれば、天然ゴムラテックス中のグルカン類の分解が適宜行われ、目的とする低ロス性、耐摩耗性等の良好な物性が得られる。上記酵素の添加量が上記範囲を下回ると、グルカン類の分解反応が不十分となり好ましくない。一方、上記範囲を上回る添加量では酵素反応が十分に満たされているため、更なる添加は不経済となり、酵素活性を高めることもできない。

尚、本発明においては、上述の酵素の他、ペプチターゼ、ペクチナーゼ、エステラーゼ、リパーゼ、プロテアーゼ等を組み合わせて用いることができる。

また、このような酵素を添加するにあたり、他の添加剤、例えば pH 調整剤としてリン酸第一カリウム、リン酸第二カリウム、リン酸ナトリウム等のリン酸塩や酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等の酢酸塩、さらに硫酸、酢酸、塩酸、硝酸、クエン酸、コハク酸等の酸類またはその塩、あるいはアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等を使用することができる。

本発明において、上記酵素処理は、70℃以下でなされること、好ましくは温度 60℃以下でなされること、更に好ましくは 50℃以下で処理される。

上記酵素処理温度が 70℃を超えると、天然ゴムラテックスの安定性が低下し、酵素処理中にラテックスが凝固する。凝固後は酵素による分解効果が低下する。このため、低ロス性、耐摩耗性に優れている天然ゴムの製造が困難になる。

本発明に係る天然ゴムラテックスは上記酵素処理に加えて、界面活性剤で処理することが良い。界面活性剤としては、非イオン界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤等が使用でき、特に、非イ

オン界面活性剤、陰イオン性界面活性剤等が使用することが好ましい。

非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンエーテル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、及びアルキルポリグリコシド系などが好適である。

- 5 陰イオン界面活性剤には、例えばカルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、及びリン酸エステル系などが好適である。

- カルボン酸系界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、多価カルボン酸塩、ロジン酸塩、ダイマー酸塩、ポリマー酸塩、トール油脂肪酸塩等が挙げられる。スルホン酸系界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル
10 スルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ジフェニルエーテルスルホン酸塩等が挙げられる。硫酸エステル系界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、トリステレン化フェノール硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンジステレン化フェノール
15 硫酸エステル塩等が挙げられる。リン酸エステル系界面活性剤としてはアルキルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンリン酸エステル塩等が挙げられる。

- 上記の如く酵素処理された天然ゴムのラテックスは、凝固後、クレーパー、シュレッダーを通してクラム化し、洗浄後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラム
20 ドライヤー等の通常の乾燥機を用いて乾燥することにより、本発明における天然ゴムを得ることができる。このようなラテックス処理にあっては、従来の蛋白処理技術のように非ゴム成分を完全に分離可能とするものではない。非ゴム成分のグルカン類に限って分離可能とし、その処理中に流出或いは流亡させることができる。

- また、このような本発明に係る天然ゴムを使用したゴム組成物においては、
25 ゴム成分の全体に対して上記天然ゴムを少なくとも5質量%以上含むことが好ましい。この量が5質量%未満では所望の物性を有するゴム組成物が得られないこと

がある。この天然ゴムの好ましい含有量は10質量%以上である。

上記天然ゴムと併用されるゴム成分としては、通常の天然ゴム及びジエン系合成ゴムが挙げられ、ジエン系合成ゴムとしては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体（SBR）、ポリブタジエン（BR）、ポリイソプレン（IR）、ブチル
5 ゴム（IIR）、エチレン-プロピレン共重合体及びこれらの混合物等が挙げられる。

また、本発明のゴム組成物において配合される充填剤は特に限定されるものではないが、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、クレー、炭酸カルシウムなど通常ゴム工業に用いられるものが使用できる。カーボン
10 ブラックとしては、例えば、SAF、HAF、ISAF、FEF、GPFなど種々のグレードのカーボンブラックを使用することができる。また、シリカとしては特に限定されないが、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカが好ましい。このような充填剤は、単独でまたは二つ以上のものを混合して用いることもできる。

15 この充填剤の総配合量は、ゴム成分100質量部に対し、30～120質量部の範囲、さらに40～80質量部の範囲が好ましい。

本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることが
20 できる。

本発明のゴム組成物は、タイヤ用途を始め、防振ゴム、ベルト、ホースその他の工業品等の用途にも用いることができる。特にタイヤ用ゴムとして好適に使用され、例えばトレッドゴム（キャップゴム、ベースゴムを含む）、サイドゴム、プライコーティングゴム、ビードフィラーゴムなどあらゆるタイヤ部材に適用す
25 ることができる。

(実施例)

以下に本発明を、実施例に基づいて説明するが、本発明の構成は、以下の実施例に限定されるものではない。

(天然ゴムの製造方法)

5 (製造実施例 1)

(1) 天然ゴムラテックスの酵素処理工程

クローン種 GT-1、 NH_3 0.4 wt % で処理した天然ゴムラテックスに、水を加えて固形分 15 wt % に調整したラテックス 1000 g に界面活性剤としてレベノール WX (ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム：花王株式会社製) 1.5 g、アミラーゼ酵素 (ピオザイム A：天野エンザイム (株) 製) 0.15 g を添加して攪拌し、分散させた後、温度 45℃ で 15 時間静置した。

(2) 凝固・乾燥工程

次にギ酸を加えてラテックスの pH を 4.7 に調整し凝固させた。この固形物をクレーパー 5 回、シュレッダーを通してクラム化した後、熱風乾燥機で 110℃、210 分間、乾燥する。得られた天然ゴムを A とする。

(製造実施例 2)

製造実施例 2 は製造実施例 1 に対して、アミラーゼ酵素の添加量を 0.03 g として製造した。それ以外は同等の条件で製造した。得られた天然ゴムを B とする。

(製造実施例 3)

製造実施例 3 は製造実施例 1 に対して、アミラーゼ酵素に代えて、セルラーゼ酵素 (セルラーゼ A 「アマノ」 3：天野エンザイム (株) 製) を 0.15 g 加えて製造した。それ以外は同等の条件で製造した。得られた天然ゴムを C とする。

25 (製造実施例 4)

製造実施例 4 は製造実施例 1 に対して、アミラーゼ酵素に代えて、セルラーゼ

酵素（セルラーゼA「アマノ」3：天野エンザイム（株）製）を0.03g加えて製造した。それ以外は同等の条件で製造した。得られた天然ゴムをDとする。

（製造比較例1）

比較例1は、ラテックスの酵素処理工程を経ずに直接凝固・乾燥して天然ゴムを製造した。得られた天然ゴムをEとする。

（製造参照例1）

製造実施例1は、実施例1と同様に調整したが、酵素処理において温度80℃の水浴中で処理を行った。得られた天然ゴムをFとした。

上記各天然ゴムを用いて、下記表1に示す組成でゴム組成物を調製し、ゴム組成物から温度145℃、33分間の条件で加硫した試作ゴムを得た。

表1

ゴム組成物の各成分	質量部
天然ゴム（各例）	100
カーボンブラック N339	50
アロマチックオイル	5
ステアリン酸	2
老化防止剤 6C(*1)	1
亜鉛華	3
加硫促進剤 DZ(*2)	0.8
硫黄	1

*1 老化防止剤 6C：N-フェニル-N-1,3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン

*2 加硫促進剤 DZ：N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

また、各試作ゴムの特性及びその評価を以下の方法で行い、その結果を表2に示した。

（評価方法）

(1) コンパウンド（ゴム組成物）のムーニー粘度

J I S K 6 3 0 0 - 1 9 9 4 に準じ、130℃にてムーニー粘度 [ML1+4 / 130℃] を測定した。この値は小さいほど加工性に優れている。

(2) 物性

5 (a) 引張り強度

切断時の強力 (Tb) を J I S K 6 3 0 1 - 1 9 9 5 に従って測定した。

(b) $\tan \delta$ (動的損失)

10 粘弾性測定装置（レオメトリックス社製）を使用し、温度50℃、歪み5%、周波数15Hzで $\tan \delta$ (50℃) を測定した。 $\tan \delta$ (50℃) が小さい程、低発熱性である。

(c) 耐摩耗性 (指数)

ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率60%の摩耗量を測定し、比較例1をコントロール (100) として指数表示した。数値が高いほど耐摩耗性が良好である。

15 表2

	使用天然 ゴム	コンパウンドムー ニー粘度 (ML1+4, 130℃)	Tb (Mpa)	$\tan \delta$	耐摩耗指数
実施例1	A	57	27.5	0.169	102
実施例2	B	59	27.2	0.171	101
実施例3	C	59	27.1	0.194	141
実施例4	D	60	27.4	0.193	137
比較例1	E	65	27.3	0.196	100
参照例1	F	62	27.3	0.184	101

20 本発明における実施例1、及び2は比較例1と比べて、耐摩耗性を低下させることなく、低ロス性に優れていることが判る。また、コンパウンドムーニー粘度も低く加工性に優れていることが判る。また、実施例3、及び4は比較例1と比べて、低ロス性を低下させることなく、耐摩耗性に優れていることが判る。また

、コンパウンドムーニー粘度も低く加工性に優れていることが判る。

以上のことから本発明に係る天然ゴムラテックスは、グルカン類を分解してなるラテックスであり、また α -及び/又は β -グルカン分解酵素による酵素処理がなされているので、ゴム特性上、非ゴム成分に対して好適な酵素処理がなされ、そのようなラテックスを用いた天然ゴム及びゴム組成物からなるゴム製品、例えば、タイヤ等は伸長結晶性の発現・促進効果、老防効果等が維持され、耐磨耗性、低ロス性に優れたものとなる。しかも加硫促進時の加硫促進効果等の物性が十分に維持される。

10 産業上の利用可能性

以上のように本発明の天然ゴムは、天然ゴムラテックスをアミラーゼ、セルラーゼ等の α -或いは β -グルカン分解酵素で処理することにより、ラテックス中に含まれるグルカン類を分解したものである。このような天然ゴムラテックスから製造する天然ゴムは、伸長結晶性の発現、促進効果、老防効果、加硫促進効果等の物性が維持され、特に、耐磨耗性及び低ロス性が改善するので産業上利用性の高いゴム組成物及びタイヤを提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. ラテックス中のグルカン類を分解してなる天然ゴムラテックス。
- 5 2. 上記グルカン類の分解に α -グルカン分解酵素及び/又は β -グルカン分解酵素による酵素処理がなされる請求の範囲1記載の天然ゴムラテックス。
3. 上記 α -グルカン分解酵素が α -アミラーゼである請求の範囲2記載の天然ゴムラテックス。
- 10 4. 上記 α -グルカン分解酵素の添加量がラテックス固形成分の100質量部に対して0.005~0.5質量部の範囲である請求の範囲2又は3記載の天然ゴムラテックス。
- 15 5. 上記 β -グルカン分解酵素がセルラーゼである請求の範囲2記載の天然ゴムラテックス。
- 20 6. 上記 β -グルカン分解酵素の添加量がラテックス固形成分の100質量部に対して0.005~0.5質量部の範囲である請求の範囲2又は5記載の天然ゴムラテックス。
7. 上記酵素処理に加えて、界面活性剤で処理がされてなる請求の範囲2~6の何れかに記載の天然ゴムラテックス。
- 25 8. 上記酵素処理が温度70℃以下でなされている請求の範囲2~7の何れかに記載の天然ゴムラテックス。

9. 請求の範囲 1 ～ 8 の何れかに記載の天然ゴムラテックスから得られる天然ゴム。

5 10. 請求の範囲 9 に記載の天然ゴムを用いたゴム組成物。

11. 請求の範囲 10 に記載のゴム組成物を用いることを特徴とするタイヤ。

10 12. 天然ゴムラテックスを α -グルカン分解酵素及び／又は β -グルカン分解酵素による酵素処理をして製造する天然ゴムの製造方法。

13. 上記酵素処理を温度 70℃ 以下とする請求の範囲 12 に記載の天然ゴムの製造方法。

15 14. 上記酵素処理に加えて、界面活性剤の処理をする請求の範囲 12 又は 13 に記載の天然ゴムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08C1/04, B60C1/00, C08L7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08C1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-348409 A (Fuji Ratekkusu Kabushiki Kaisha), 04 December, 2002 (04.12.02), Column 1, lines 2 to 6 (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 December, 2003 (26.12.03)

Date of mailing of the international search report
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08C 1/04, B60C 1/00, C08L 7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08C 1/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-348409 A (不二ラテックス株式会社) 2002. 12. 04、第1欄第2-6行 (ファミリーなし)	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 12. 03

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456